

B 3774

Összetett egyensúlyi és kinetikai rendszerek vizsgálatának újabb eredményei

doktori értekezés tézisei

Hoffmann Eufrozina Andrea

témavezető: Dr. Nagypál István
a kémiai tudományok doktora



Szegedi Tudományegyetem

Fizikai Kémiai Tanszék

Szeged, 2002.

Bevezetés

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéken végzett, az összetett egyensúlyi rendszerek vizsgálatával kapcsolatos kutatások rámutattak, hogy e rendszerek viselkedésének értelmezéséhez nem elegendő a sztöchiometriailag független egyensúlyok ismerete, hanem az ú.n. válaszegyensúlyokat kell figyelembe venni. Ezáltal az összetett egyensúlyi rendszerekben gyakran fellépő, a Le Chatelier – Braun elvnek látszólag ellentmondó jelenségek értelmezhetővé váltak. Értekezésem első fejezetében a válaszegyensúlyok elméletének azt a néhány részletet mutatom be alaposabban, amelyet én dolgoztam ki.

A válaszegyenletek elmélete szerint az anyagfajták mennyiségének időbeni változása is definiálható a válaszegyensúlyok affinitásának időbeni változásával. Ennek igazolására azonban a „trial and error” vagy heurisztikus módszerrel megalkotott kinetikai modellek nem alkalmasak. Ezért kidolgoztam egy ú.n. „Nyers Erő” stratégiát a rendszer numerikusan „legjobb”-nak minősíthető kinetikai modelljének megalkotására, amelyet a $Co^{II}EDTA^{2-} - H_2O_2$ rendszeren teszteltem.

Az értekezés harmadik fejezetében az egyensúlyi és kinetikai rendszereken végzett munkám, és más szerzők korábbi eredményei alapján levonható általános következtetéseket foglaltam össze.

Válaszegyensúlyok új definíciója, csoportosítása, geometriai reprezentációja

A korábbi kutatások során a válaszegyensúlyokat a sztöchiometriailag független reakciókból kiindulva, a hiányzó anyagfajták alapján vezették le, s számos olyan jelenséggel (elfajult reakciók, zérus reakciók) találkoztak, melyek a hiányzó anyagfajták alapján nem voltak értelmezhetők. Akár a sztöchiometriailag független reakcióegyenleteket (SzFR), akár a válaszegyenleteket tekintjük, valójában az egyes anyagfajták komponenseinek megmaradását kifejező egyenletekről van szó. Ebből adódott az a feltételezés, hogy a válaszegyenletek elméletének alapvető összefüggései az egyes anyagfajták komponensek szerinti összetétele alapján is kifejezhetők. Az ezen alapuló előállítási mód egyik fontos haszna volt, hogy alkalmazása közben fény derült az egyes típusok kialakulásának okára. A válasz-

egyensúlyok elfajultságának az oka, hogy az adott egyensúlyban a komponensek száma kevesebb, mint a rendszer komponenseinek száma. A zérus reakciók akkor jelennek meg, ha az előállítás során kiválasztott $k+1$ anyagfajtából több alrendszer is alkotható, tehát nem tudunk *egyértelműen* SzFR-t felírni.

A háromkomponensű rendszerek szemléltethetők háromszög-diagramon, mivel a rendszer anyagfajtáinak összetételéhez hozzárendelhető a diagram egy adott pontja. Hasonlóan a kétkomponensű rendszerek egységnyi hosszúságú szakaszon ábrázolhatók; amely szakasz végpontjaiban az anyagfajtákat felépítő komponensek helyezkednek el. Az értekezésemben néhány példát mutatok arra, hogy ezekről a diagramokról hogyan lehet leolvasni a rendszerben szereplő Hess-típusú válaszegyensúlyokat.

A „Nyers Erő” stratégia alkalmazása összetett kinetikai rendszerek értékelésére

A kinetikai vizsgálatok alapvető célja a kísérleti adatokat egy adott hibahatáron belül leíró kinetikai modell megalkotása. Ehhez kémiai intuíció, gyakorlat és sokszor szerencse is szükséges.

ges. Általánosan elfogadott, hogy nem alkotható meg „a” kinetikai modell, csak egy lehetséges modell javasolható. Ennek a hagyományos módja az ún. „analitikus” megközelítés, amely kisszámú elemi lépés feltételezésével indul, és ebből alakít ki egy valószínűsíthetőt úgy, hogy közben egyes reakciókat hozzávesznek a modellhez, másokat pedig elhagynak. Az ilyen heurisztikus eljárás hibája a figyelembe vett lehetséges lépések megválasztásának esetlegessége. Ezt a hibát próbálja elkerülni az általunk kidolgozott „Nyers Erő” stratégia, amely az alábbi lépésekből áll.

- Megalkotunk egy kiindulási modellt, amely tartalmazza a rendszerben felírható összes lehetséges első- és másodrendű reakciót és ezek katalizált formáit.
- Ezen reakciók sebességi együtthatóit paraméterekként kezelve – a kísérleti adatokon alapuló – szisztematikus paraméterbecslést végzünk.
 - Kiindulási értéket adunk a paramétereknek úgy, hogy kezdetben mindegyik érzékeny legyen. (Akkor tekintünk egy paramétert érzékenynek, ha a paraméter

elhagyása az átlagos eltérést legalább 0,5-1%-kal megváltoztatta, és a paraméter kismértékű megváltoztatása a számított pontok legalább 15%-ára hatással volt.)

- Többszörös visszaérzékenyítéssel az összes paramétert mindaddig megtartjuk, amíg az átlagos eltérés csökken.
- Elhagyjuk azokat a paramétereket, amelyek elhagyásával az átlagos eltérés nem változik ill. amelyekre a számított pontok kevesebb, mint 15%-a érzékeny.
- A paramétereket egyesével elhagyva számoljuk az átlagos eltéréseket, és a legkisebb eltéréshez tartozó paramétert elhagyjuk. Ezt a lépést addig ismételjük, amíg van olyan paraméter, amelynek eliminációja az átlagos eltérést 2%-nál nem növeli nagyobb mértékben.
- Egyesével elhagyjuk a paramétereket, és a többi paramétert illesztjük. Kiküszöböljük azt a paramétert, amelynek elhagyása legkevésbé változtatja az átlagos eltérést. Ezt a lépést is addig ismételjük, amíg van olyan paraméter, amelynek az elhagyása 2%-nál kisebb mértékben növeli az átlagos eltérést.

- A kapott adatok alapján megalkotjuk a kinetikai modellt.

A fenti stratégiát általunk generált adatsorokon, és az autokatalitikus viselkedést mutató $Co^{II}EDTA^{2-}-H_2O_2$ rendszeren teszteltem. Ez utóbbi rendszer leírására egy 16 lépésből álló modellt javasoltam, amely jó egyezésben van a kísérleti adatokkal. (Az átlagos eltérés: 0,003897 abszorbancia egység.)

Válaszegyenletek és válaszreakciók: egységes elvek

Ha felírjuk mindazokat a lehetséges egyenleteket, amelyekben az anyagfajták száma pontosan eggyel több, mint a komponensek száma, akkor pontosan a legegyszerűbb, legkevesebb anyagfajtát tartalmazó egyenletekhez jutunk. Ugyanakkor a fenti előállítással megkapunk minden olyan egyenletet, amelyekkel a rendszer viselkedése az egyenúlyban, és az egyensúly közelében ellentmondás-mentesen jellemezhető. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy ezek az egyenletek alkalmasak az irreverzibilis folyamatok leírására is. Ezt támasztja alá a második fejezetben tárgyalt $Co^{II}EDTA^{2-}-H_2O_2$ rendszer jellemzésére kapott mechanizmus is. A rendszerben felírható 72 mono-

és bimolekulás lépés közül 37 felelt meg a válaszgyegek kritériumának. Az általunk javasolt modellben az összes lépés válaszgyegek; annak ellenére, hogy az alkalmazott „Nyers Erő” stratégia semmilyen különbséget nem tesz a felírt lehetséges kinetikai lépések között az alapján, hogy azok válaszgyegek-e, vagy sem. Mindezek figyelembevételével megfogalmazható a válaszgyegek (reaktív állapotban a válaszreakciók) elve, amelyet a 8. tézispont tartalmaz.

Tézispontok

1. Matematikailag bizonyítottam, hogy a homogén, szimultán egyensúlyi rendszerek viselkedését jellemző ú.n. válaszgyegek nemcsak az eddig ismert, az adott egyensúlyból **hiányzó** anyagfajták alapján hanem a **résztevéő** anyagfajták összetétele alapján is definiálhatók. Igazoltam, hogy a kétféle a definíció egyenértékű.
2. Értelmeztem a válaszgyegek teljes válaszgyegek, hiányos válaszgyegek és zérusegyegek kategóriákba való sorolásának termodinamikai alapját.

3. Igazoltam, hogy a hiányos válaszegyenletekben szereplő anyagfajták olyan alrendszert alkotnak, amelyben a komponensek száma kevesebb, mint a teljes rendszeré. Levezettem, hogy egy hiányos válaszegyenlet maximálisan $\binom{q-h}{k+1-h}$ -szorosán lehet elfajult. (q a rendszerben jelenlevő anyagfajták, h az adott egyensúlyban ténylegesen résztvevő anyagfajták, k a komponensek száma.)
4. Bemutattam, hogy az ú.n. zérusegyenletek akkor jelenhetnek meg a válaszegyenletekben ha a kiválasztott $k + 1$ anyagfajta között egynél több egyensúlyi folyamat is felírható.
5. Kidolgoztam a két- és háromkomponensű rendszerek válaszegyenleteinek egyszerű szemléltetését.
6. A kinetikai adatok értékelésére az ú.n. „Nyers Erő” stratégiát alkalmaztam, melynek lényege valamennyi lehetséges mono- és bimolekuláris lépés valamint ezek katalizált módzatainak figyelembevétele, és a kinetikai paraméterek „visszaérzékenyítése” a kísérleti adatok illesztése során.
7. A stratégia alkalmazásával egy 16 lépésből álló mecha-

nizmust javasoltam a $Co^{II}EDTA^{2-}-H_2O_2$ rendszerben lejátszódó folyamatok teljes leírására.

8. Saját eredményeim, valamint az irodalomban található korábbi eredmények együttes figyelembevételével megfogalmazható a sztöchiometria, a kémiai egyensúlyok és a kémiai kinetika egy új, általános elve, miszerint: Az egyensúlyi állapotot, az egyensúly dinamikáját, az egyensúlyi állapotnak a szabályozó paraméterek (nyomás, hőmérséklet, koncentráció) változásának hatására bekövetkező eltolódását és az egyensúlyi állapothoz vezető reakciók kinetikáját jellemző sztöchiometriai egyenletek akkor és csak akkor lehetnek feltétel nélkül érvényesek, ha a bennük szereplő anyagfajták száma eggyel és csakis eggyel több mint a komponensek száma az adott egyenletben.

Megjelent tudományos közlemények jegyzéke

Az értekezéshez kapcsolódó közlemények

- 1., Nagypál I., Gutman, I., Hoffmann E., Fishtik I.: Response reactions: Interpretation and geometric representation, *J. Serb. Chem. Soc.* **62** (9) 801–815 (1997) (–)¹
2. Nagypál I., Hoffmann E., Gutman I., Fishtik I.: Response reactions: An interpretive concept in chemical thermodynamics, *Pure & Appl. Chem.*, **70** (3) 583–590 (1998) (1,677)
3. Nagypál I., Hoffmann E., Gutman I., Fishtik I.: Válaszreakciók: a kémiai termodinamika alapvető egyenleteinek és jelenségeinek új értelmezése, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **104** (10) 395–401 (1998) (–)
4. Hoffmann E. A., Nagypál I.: Response reactions: definition, derivation and classification based on the composition of the participating species, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3/15** 3107 (2001) (1,653)²

¹A hivatkozások utáni zárójelben az impakt faktor értékeket tüntetem fel.

²2000-re vonatkozó adat. A dolgozat beadásakor a 2001. évi impakt

Poszter

Hoffmann E., Nagypál I.: 'Brute Force' strategy for the evaluation of kinetic experiments *Royal Society of Chemistry: Inorganic Reaction Mechanisms Group, Galway (Ireland), 2001 Book of Abstr. P-6*

Előadások

Nagypál I., Hoffmann E., Gutman I., Fishtik I.: Response reactions: An interpretive concept in chemical thermodynamics *IUPAC International Conference on Chemical and Biological Thermodynamics, Amritsar (India) (1996)*

Hoffmann E.: Válaszreakciók mértéke, értelmezése és szemléltetése XX. *Kémiai Előadói Napok, Szeged (1997) Book of Abstr. p. 50*

Hoffmann E., Nagypál I.: A „Nyers erő” stratégia alkalmazása összetett kinetikai rendszerek értékelésére *Reakciókinetikai munkabizottsági ülés, Gyöngyöstarján (2000)*

faktor adatok még nem voltak elérhetőek.

Az értekezéshez nem kapcsolódó közlemények

Poszter

Halász J., Hannus I., Béres A., Hoffmann E. A., Kiricsi I.: Side chain alkylation and transalkylation of aromatics over basic zeolite catalysts *4th Intern. Symp. on Heterogen. Catal. and Fine Chemicals, Basel (Switzerland), 1996* Book of Abstr. p. 98

Előadás

Peintler G., Horváth K.A., Nagy A., Hoffmann E.: *Összetett reakciórendszerek stopped-flow vizsgálata XXXIV. Komplexkémiái Kollokvium, Tata, Hungary; Lecture & Abstract* (1999)

